

012369441

WPI Acc No: 1999-175548/199915

Cosmetic capsule - consists of alginic acid barium group capsule shaped into spherule to form alginate on surface and outside liquid of aqueous carboxy vinyl polymer

Patent Assignee: SANSHO KAKEN KK (SANS-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11029433	A	19990202	JP 97188167	A	19970714	199915 B
JP 3151169	B2	20010403	JP 97188167	A	19970714	200121

Priority Applications (No Type Date): JP 97188167 A 19970714

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11029433	A	6	A61K-007/00	
JP 3151169	B2	6	A61K-007/00	Previous Publ. patent JP 11029433

Abstract (Basic): JP 11029433 A

NOVELTY - Alginic acid barium group capsule is shaped into a spherule to form alginate on the surface and an outside liquid consists of aqueous solution of carboxy vinyl polymer with its pH adjusted.

USE - For cosmetics.

ADVANTAGE - Provides capsule stable for a large range of pH with less skin irritation. Also provides capsule with good plasticity which can be shaped into optimum design.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/00

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 11-29433

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 2 月 2 日

(51) Int. Cl.  
A61K 7/00

識別記号

府内整理番号

F I

A61K 7/00

技術表示箇所

T  
C  
M

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-188167  
(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 7 月 14 日

(71) 出願人 391027929  
三粧化研株式会社  
大阪府大阪市住吉区杉本 1 丁目 7 番 25 号  
(72) 発明者 岡村 謙一郎  
大阪府大阪市茨木市山手台 5 丁目 17-3  
1  
(72) 発明者 川村 欣也  
大阪府富田林市高辻台 3-7-20 号  
(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

(54) 【発明の名称】カプセル入り化粧料およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 広い pH 領域 (たとえば pH 4~11) においてもカプセルが安定で壊れないので、共存可能な物質や処理条件の選択肢が広く、性能や使い勝手を含め化粧料として最適の設計ができるカプセル入り化粧料およびその製造法を提供することを目的とする。

【解決手段】 アルギン酸塩により球状体に賦形されかつその球状体の表面側または表面側と内部側とに存在するアルギン酸塩の少なくとも一部がバリウム塩の形で存在しているアルギン酸バリウム系カプセル (A) を、pH 調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液 (B) 中に存在させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルギン酸塩により球状体に賦形されかつその球状体の表面側または表面側と内部側とに存在するアルギン酸塩の少なくとも一部がバリウム塩を必須成分とする多価金属塩の形で存在しているアルギン酸バリウム系カプセル(A)が、pH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)中に存在しているカプセル入り化粧料。

【請求項 2】外液(B)のpHが4~11である請求項1記載のカプセル入り化粧料。

【請求項 3】カルボキシビニルポリマーの水溶液と、請求項1のアルギン酸バリウム系カプセル(A)およびpH調整剤を同時にまたは任意の順序で混合し、pH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)中にアルギン酸バリウム系カプセル(A)を存在させることを特徴とするカプセル入り化粧料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定組成の外液中に特定のカプセルが存在する高性能のカプセル入り化粧料およびその製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近時、化粧料として、小さな球状のソフトなカプセル体からなるタイプのものが市販されるようになってきており、注目を浴びている。カプセル体は、その内部に有効成分を安定に含有させることができること、ソフトな感触が好まれること、高級感を有することなどの特長を有するからである。

【0003】化粧料に関するカプセルについては、たとえば次のような出願がなされている。

【0004】特開平2-117610号公報には、O/W型エマルションを内包したカプセルを含有する化粧料であって、カプセル膜がカプセル全量に対して0.1~1.0重量%のアルギン酸カルシウムから成るエマルション内包カプセル含有化粧料が示されている。カプセル膜は、水溶性アルギン酸塩と水溶性カルシウム塩を反応させて水不溶性のアルギン酸カルシウムを精製させることにより形成している。

【0005】特公平5-85522号公報(特開平2-282311号公報)には、カプセル状化粧料を圧縮ノズル機構を備えた特定の容器に充填収容した化粧品が示されている。カプセルは、たとえば寒天で形成している。

【0006】特開平3-68508号公報には、鉄、銀、アルミニウム、マンガン、セレン、カルシウムおよび亜鉛からなる群より選んだ多価金属の塩の水溶液中にアルギナートの水溶液を導入し、ゲル化によって形成されたアルギナートカプセルを製造する方法について、詳しい製造条件を規定した発明が示されている。

【0007】本出願人の出願にかかる特開平5-92950

09号公報には、表面部のみが皮膜となった易擦壊性のキャビア状カプセルを液剤中に存在させた化粧料が示されている。カプセルは、アルギン酸ナトリウムやその他の水溶性高分子の水溶液からなる滴下液を水溶性カルシウム塩などの受液中に滴下することにより得ている。

【0008】本出願人の出願にかかる特開平5-228218号公報には、易擦壊性のパール状カプセルと液剤とを収容したカプセル入り容器と、眼の周りを刺激するコンパクトなマッサージ器とからなるケア用品が示されている。カプセルは、アルギン酸ナトリウムやその他の水溶性高分子の水溶液からなる滴下液を水溶性カルシウム塩などの受液中に滴下することにより得ている。

【0009】本出願人の出願にかかる特開平5-317387号公報には、ノズルと大径のループとを巧みに用いて複合カプセル体を製造する方法が示されている。複合カプセルは、アルギン酸ナトリウムやその他の水溶性高分子の水溶液からなる外皮形成用液剤と、内包用液剤と、水溶性カルシウム塩などからなるゲル化用流体とを用いて製造している。

【0010】本出願人の出願にかかる特開平8-175932号公報には、ファンデーション用粉末材料を含むファンデーションカプセルAと、保湿剤を含む保湿剤カプセルBと、ジェル状粘稠液Cを容器内に収容したファンデーション化粧品が示されている。カプセルは、アルギン酸ナトリウムなどの水溶液からなる滴下液を水溶性カルシウム塩などの受液中に滴下することにより得ている。ジェル状粘稠液Cとして、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩などの水溶性高分子の水溶液が用いられる点についても示されている。

【0011】特開平2-14735号公報には、乳濁液(アルギン酸ナトリウム等の乳濁液)をゲル化性溶液(塩化カルシウム等)に加えて所定時間保持することにより得たゲル化乳濁粒子が示されており、この粒子を脱イオン水で洗浄後、トリエタノールアミンを含むカルボキシビニルポリマーやアクリルポリマーに導入することができることについても記載されている。

【0012】化粧料以外の分野についてのものであるが、食品を目的とする摂取可能なマイクロカプセルに関し、特公昭62-50446号公報(特開昭57-150613号公報)には、アルギン酸アルカリ金属塩の水溶液の連続相と分離した油相とからなるエマルジョンの液滴を多価陽イオンのアルコール溶液中に浸漬して、該液滴を保形性アルギン酸塩ビーズに転化させるカプセル化法が示されている。ここで好ましい多価陽イオンは、2.0~2.5重量%の濃度のカルシウムイオンであるが、ストロンチウムまたはバリウムイオンを用いることもできる旨の言及がある。

【0013】同じく化粧料以外の分野についてのものであるが、粉体等の造粒に関し、特開平1-207176

望ましい。

【0026】第1の方法におけるアルギン酸の水溶性塩の水性液からなる液滴、第2の方法における水溶性多価金属塩の水性液の液滴には、有効成分を含有させることができが好ましい。なお有効成分は、後述の外液(B)にも存在させることができる。

【0027】有効成分としては、保湿剤、ビタミン類、ホルモン類、配糖体、抗ヒスタミン剤、收敛剤、アミノ酸類、酵素剤、天然動植物からの分離物、オイル類、汚れ吸着剤、顔料、香料、蛋白質、炭水化物、繊維質をはじめとする種々様々な成分があげられる。有効成分は、液状であっても粉体状であってもよく、液状の場合はW/O型やO/W型のエマルジョン状であってもよい。

【0028】有効成分の変質を防ぐため、適当な紫外線カット剤を含有させることもできる。また、増粘剤、香料、着色剤、フィラー(酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等)をはじめとする種々の添加剤を必要に応じて含有させることもできる。

【0029】第1の方法または第2の方法で得られたアルギン酸バリウム系カプセル(A)は、必要に応じ洗浄を行ってから、pH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)中に存在させる。

【0030】カルボキシビニルポリマーは、天然水溶性高分子の持つ良好な感触に着目して設計された粘質物であり、品質が均一であること、温度変化に対しての粘度変化が小さいこと、増粘効果がすぐれかつ流動性が維持されること、微生物に対する安定性がすぐれていること、エタノールやグリセリンに対し良好な親和性を有すること、広いpH範囲で安定であることなどの性質を有している。

【0031】アルギン酸バリウム系カプセル(A)を外液(B)中に存在させるに際しては、カルボキシビニルポリマーの水溶液と、上記のアルギン酸バリウム系カプセル(A)およびpH調整剤を同時にまたは任意の順序で混合すればよい。なおこの操作は、アルギン酸バリウム系カプセル(A)を別工場やユーザーに輸送してから、その輸送先で行うこともできる。アルギン酸バリウム系カプセル(A)は通常のアルギン酸カルシウム系カプセルに比し安定であり、容量も小さく、湿润させるときもその湿润液の量が少なくてすむので、輸送や保管の点で有利であるからである。

【0032】カルボキシビニルポリマーの水溶液をpH調整するときのpH調整剤としては、水酸化カリウムが特に好適であるが、そのほか、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、L-アルギニン、D L-アラニン、クエン酸ナトリウム、クエン酸水素ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、マロン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、シ

ウ酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなども用いることができる。

【0033】pH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)のpHは、4~11程度が適当である。なお、原料として用いるカルボキシビニルポリマー自体の水溶液のpHは、通常は3前後である。予めカルボキシビニルポリマーにpH調整剤を反応させてpHを高めたグレードのものを用いるときは、新たにpH調整剤を使用することなく、そのすでにpH調整されたカルボキシビニルポリマーを水に溶解するだけでpH調整された水溶液とすることができます。

【0034】外液(B)中のカルボキシビニルポリマーの濃度は、たとえば0.05~3重量%程度、殊に0.1~2重量%程度が適当である。その濃度が余りに低いときは外液としての役割を充分には果たすことができず、一方その濃度が余りに高いときは粘度が過多になってやはり所期の目的を果たすことができない。

【0035】適度のpHに調整されたカルボキシビニルポリマーにあっては、カルボキシビニルポリマーによる水溶液粘度がジェル状の最適範囲にもたらされ、またアルギン酸バリウム系カプセル(A)を形作っているアルギン酸バリウム塩のうちの一部がアルギン酸の水溶性塩に戻されてバランスがとられ、カプセル内部に水が浸透する。そのため、ハードなアルギン酸バリウム系カプセル(A)はソフトなカプセルとなる。またこの水溶液を外液(B)として用いてソフトカプセルを浸漬しておけば、ソフトカプセルが外液(B)中に均一に分散した状態で沈降または浮遊を起こすことなく安定に存在させることができる。

【0036】もし従来のアルギン酸カルシウム系カプセルをカルボキシビニルポリマーの水溶液中に分散させようとするときは、カプセルの崩壊を防止するためには、カルボキシビニルポリマー水溶液の濃度を小さくすると共に(たとえば上限は0.1重量%とか0.2重量%まで)、pH調整剤の使用量を最小限にしてpHが許容限度を越えて高くなるのを避けなければならないため、きれいなジェル状になる前の段階の低粘度のカルボキシビニルポリマー水溶液を用いざるをえず、化粧料としての性能の点で限界がある。

【0037】アルギン酸バリウム系カプセル(A)の大きさは、その製造段階では粒径0.1~20mm程度(殊に0.1~10mm程度)とすることが望ましい。これを外液(B)中に存在させると、直径が元の大きさの2~5倍程度(殊に2.5~4倍程度)となり、重量は8~50倍程度(殊に10~40倍程度)となる。なお従来のアルギン酸カルシウム系カプセルは、化粧料に適するようなソフト化が可能であるものを作ろうとするときには、粒径が大きくなると形状維持が困難となるため、製造段階の粒径は実際には数mm程度までが限界であったが、アルギン酸バリウム系カプセル(A)の場合には粒径がかなり大

7

きいものでも安定して製造することができる。

【0038】アルギン酸バリウム系カプセル(A)と外液(B)とからなる本発明のカプセル入り化粧料は、これを適当な吐出機構を備えた容器に収容すれば、容器からカプセル(A)を外液と共に1粒ずつあるいは数粒ずつ吐出させることができる。容器からの吐出時に、吐出部でカプセル(A)を圧潰するようにすることもできる。

【0039】本発明の化粧料には、一般化粧料のほか、浴用、健康用、スポーツ用などの化粧料も含まれる。

【0040】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下、「部」、「%」とあるのは重量基準で表わしたものである。

【0041】実施例1

アルギン酸ナトリウムの2%水溶液20部中に、コラーゲン(保湿剤)0.1部、ヒアルロン酸ナトリウム(保湿剤)0.01部、加水分解エラスチン(保湿剤)0.1部、多孔質シリカ(汚れ吸着剤)3部を混合し、攪拌しながらさらに水を加えて全体が100部になるようにした。

【0042】この水溶液を、塩化バリウムの1%水溶液からなる多量の受液に向けて、ノズルから噴出させた。これを攪拌することによりカプセルが形成されたので、そのカプセルを掬い上げた後、水中に投入して洗浄した。これにより、粒径が0.1~0.5mmの白色のハードなアルギン酸バリウム系パール状カプセル(A)が得られた。

【0043】なおこのハードカプセルは、これを潰れない程度の圧力で指で眼の周りに擦りつけると好ましいスクラブ作用が得られる。最後に強い力で押すと潰れるので、拭き取りも容易である。

【0044】別途、カルボキシビニルポリマーの1%水溶液(pH=3)を調製した後、その水溶液30部に5%濃度の水酸化カリウム水溶液2部を加え、さらに水を加えて全体が100部になるようにして攪拌した。これにより、pH 6.0のソフト化液兼用の外液(B)が得られた。

【0045】この外液(B)80部中に、上記で得たハードカプセル5部を投入し、さらに水を加えて全体が100部になるようにしてから、ゆっくりと攪拌した後、一晩放置したところ、ジェル状の外液(B)中にソフト化したアルギン酸バリウム系カプセル(A)が均一に分散したカプセル入り化粧料が得られたので、吐出機構付きの透明容器に充填した。カプセル(A)は、透明な外液(B)中に長期にわたり均一な分散状態を保っており、全体は極めて美麗で、高級感を有していた。

【0046】この化粧料を容器から採り出して肌に軽く押しつけたところ、ソフトカプセルは容易に擦壊して皮膚上に滑らかに展延し、カプセル皮膜は残らなかった。皮膚刺激性も全く感じられなかった。

【0047】なおこの化粧料からアルギン酸バリウム系

8

カプセル(A)を掬い上げて水で軽く洗浄してから粒径と重量を調べたところ、粒径は0.5~1.5mm(ハードカプセルの3~5倍)、重量はハードカプセルの約20倍であった。

【0048】比較例1

塩化バリウムの1%水溶液に代えて、塩化カルシウムの1%水溶液を受液として用いたほかは実施例1を繰り返し、アルギン酸カリウム系のハードなカプセルを得た。

【0049】別途、カルボキシビニルポリマーの1%水

10 溶液(pH=3)を調製した後、その水溶液30部に5%濃度の水酸化カリウム水溶液2部を加え、さらに水を加えて全体が100部になるようにして攪拌した。これにより、pH 6.0のソフト化液兼用の外液(B)が得られた。

【0050】この外液(B)80部中に上記で得たハードカプセル5部を投入し、さらに水を加えて全体が100部になるようにしてから、ゆっくりと攪拌したところ、パール状のハードカプセルがソフト化するにつれてカプセルの変形や崩壊が見られ、美麗なソフトカプセルは得られなかった。

【0051】実施例2

アルギン酸ナトリウムの2%水溶液20部中に、スクラン1部、ホホバ油1部、流動パラフィン1部を混合し、攪拌しながらさらに水を加えて全体が100部になるようにした(乳化剤は不使用)。この水溶液を、塩化バリウムの1%水溶液からなる多量の受液に向けて、ノズルから噴出させた。これを攪拌することによりカプセルが形成されたので、そのカプセルを掬い上げた後、水中に投入して洗浄した。これにより、粒径が0.1~0.5mmの白色のハードなアルギン酸バリウム系パール状カプセル(A)が得られた。

【0052】この水溶液を、塩化バリウムの1%水溶液からなる多量の受液に向けて、ノズルから噴出させた。これを攪拌することによりカプセルが形成されたので、そのカプセルを掬い上げた後、水中に投入して洗浄した。これにより、粒径が0.3~1.5mmの白色のハードなアルギン酸バリウム系パール状カプセル(A)が得られた。

【0053】別途、カルボキシビニルポリマーの1%水

40 溶液(pH=3)を調製した後、その水溶液30部に水酸化カリウム水溶液を加えてpH調整することにより、pH 6.5のソフト化液兼用の外液(B)を得た。

【0054】この外液(B)80部中に、上記で得たハードカプセル5部を投入し、さらに水を加えて全体が100部になるようにしてから、ゆっくりと攪拌した後、一晩放置したところ、ジェル状の外液(B)中にソフト化したアルギン酸バリウム系カプセル(A)が均一に分散したカプセル入り化粧料が得られたので、吐出機構付きの透明容器に充填した。カプセル(A)は、透明な外液(B)中に長期にわたり均一な分散状態を保っており、全体は極

50

めて美麗で、高級感を有していた。

【0055】

【発明の効果】本発明のカプセル入り化粧料にあっては、アルギン酸バリウム系カプセル(A)を用いているため、アルギン酸カルシウム系のような通常のカプセルに比し格段に安定であり、広いpH領域(たとえばpH4～11)においてもカプセル(A)が安定で壊れない。そのため、共存可能な物質や処理条件の選択肢が広く、性能や使い勝手を含め化粧料として最適の設計ができる。

【0056】またカプセル化に用いる水溶性バリウム塩は、安全であり、皮膚刺激性が極めて小さく、しかもカプセルの形成性が極めて良好である。

【0057】このアルギン酸バリウム系カプセル(A)を、pH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)中に存在させたときには、アルギン酸バリウム系カプセル(A)は容易にソフト化するが、その場合でもソフト後のカプセルは安定である。

【0058】すなわち、ソフト化されたアルギン酸バリウム系カプセル(A)は、上記外液(B)中のカルボキシビニルポリマーの三次元網目に言わば引っ掛けた状態で

存在し、そのため該カプセル(A)は外液(B)中に均一に分散した状態で沈降または浮遊を起こすことなく長期間安定に存在することが可能となり、美観的に好ましいことはもとより、吐出機構を備えた容器から吐出する使い方をするときにカプセル(A)と外液(B)とを常に均一な割合で吐出することができる。

【0059】そしてソフト化されたアルギン酸バリウム系カプセル(A)は、安定であるにもかかわらず、肌に適用したときには皮膜を残すことなく皮膚上に滑らかに展延することができ、さらには外液(B)によっても好ましい触感が得られるので、ソフトカプセルの良さが最大限に生かされ、その結果、皮膚に潤いを与えかつ有効成分の効果を発揮させることができる。

【0060】このような作用効果は、アルギン酸バリウム系カプセル(A)とpH調整されたカルボキシビニルポリマーの水溶液からなる外液(B)との相乗作用または協力作用に基くものである。化粧料は、性能、イメージ、感性、使い勝手などの全てが要求される非常に繊細な商品であるが、本発明のカプセル入り化粧料はこのような要求に完璧に応えることができる。

COSMETIC CONTAINING CAPSULES AND ITS PRODUCTION  
[Kapuseru-iri keshoryo oyobi sono seizo-ho]

Ken'ichiro Okamura et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. November 2001

Translated by: Diplomatic Language Services, Inc.

PUBLICATION COUNTRY (19) : JP

DOCUMENT NUMBER (11) : 11029433

DOCUMENT KIND (12) : A  
(13) : PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION  
(KOKAI)

PUBLICATION DATE (43) : 19990202

PUBLICATION DATE (45) :

APPLICATION NUMBER (21) : 09188167

APPLICATION DATE (22) : 19970714

ADDITION TO (61) :

INTERNATIONAL CLASSIFICATION (51) : A61K 7/00

DOMESTIC CLASSIFICATION (52) :

PRIORITY COUNTRY (33) :

PRIORITY NUMBER (31) :

PRIORITY DATE (32) :

INVENTOR (72) : OKAMURA, KEN'ICHIRO; KAWAMURA,  
KIN'YA

APPLICANT (71) : SANSHO KAKEN K.K.

TITLE (54) : COSMETIC CONTAINING CAPSULES AND  
ITS PRODUCTION

FOREIGN TITLE [54A] : KAPUSERU-IRI KESHORYO OYABI SONO  
SEIZO-HO

Title of the Invention

/1\*

Cosmetic containing capsules and its production

Claims

/2

(Claim 1) Cosmetic containing capsules in which barium alginate-based capsules (A) present in the form of a polyvalent metallic salt shaped into spheres by an alginic acid salt, wherein at least part of the alginic acid salt present on the surface or on the surface and inside these spheres has a barium salt as an essential component, are present within outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution.

(Claim 2) Cosmetic containing capsules described in Claim 1 wherein the pH of outer liquid (B) is 4 to 11.

(Claim 3) Production of cosmetic containing capsules characterized by the fact that a carboxyvinyl polymer aqueous solution is blended simultaneously or in any desired order with barium alginate-based capsules (A) of Claim 1 and a pH buffer, and barium alginate-based capsules (A) become present in outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution.

Detailed Explanation of the Invention

(Industrial Field of Application)

This invention pertains to a cosmetic containing capsules with high performance, and its production, in which particular capsules are present in an outer liquid of a particular composition.

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

(Prior Art)

In recent years, cosmetics of a type comprised of small, spherical, soft capsules have come to be marketed and have attracted attention. This is because these have characteristics such as capsules can contain effective components stably inside, they have a favorable soft touch, and they feel high-quality.

Capsules used in cosmetics are the subject of patent applications that include the following.

Japan Kokai Patent No. 2-117610 discloses a cosmetic containing capsules enclosing emulsion characterized by the fact that it is a cosmetic containing capsules that enclose an O/W type emulsion, and the capsule film is comprised of calcium alginate at 0.1 to 1.0 wt% of total capsule weight. The capsule film is formed by reacting a water-soluble alginic acid salt with a water-soluble calcium salt to produce a non-water-soluble calcium alginate.

Japan Koho Patent No. 5-85522 (Japan Kokai Patent No. 2-282311) discloses a cosmetic in which a cosmetic in the form of capsules is packed and stored in a particular container that has a pressure nozzle. The capsules are formed of a material such as agar.

Japan Kokai Patent No. 3-68508 pertains to a method for producing alginate capsules formed by introducing an aqueous solution of alginate into an aqueous solution of a salt of a polyvalent metal selected from a group comprised of iron, silver, aluminum, manganese, selenium, calcium, and zinc, then gelling, and discloses an invention that stipulates detailed production conditions.

Japan Kokai Patent No. 5-92909, which pertains to an application by

the present applicants, discloses a cosmetic in which easily broken, capillary-shaped capsules having a coating only on the surface are present in a solution. The capsules are obtained by dropping a dropping solution comprised of an aqueous solution of sodium alginate and other water-soluble polymers into a receiving solution that includes a water-soluble calcium salt.

Japan Kokai Patent No. 5-228218, which pertains to an application by the present applicants, discloses a care product comprised of a container containing capsules that stores easily broken, pearl-shaped capsules and a solution, and a compact massager that stimulates around the eyes. The capsules are obtained by dropping a dropping solution comprised of an aqueous solution of sodium alginate and other water-soluble polymers into a receiving solution that includes a water-soluble calcium salt.

Japan Kokai Patent No. 5-317387, which pertains to an application by the present applicants, discloses a method for producing compound capsules by skillful use of a nozzle and a large-diameter loop. The compound capsules are produced by using a coat-forming solution comprised of an aqueous solution of sodium alginate and other water-soluble polymers, an enclosing solution, and a gelling fluid comprised of a compound such as a water-soluble calcium salt.

Japan Kokai Patent No. 8-175932, which pertains to an application by the present applicants, discloses a foundation cosmetic in which foundation capsules A containing a foundation powder material, moisturizer capsules B containing a moisturizer, and gel thickening solution C are stored inside a container. The capsules are obtained by

dropping a dropping solution comprised of an aqueous solution that includes sodium alginate into a receiving solution that includes a water-soluble calcium salt. This also discloses using an aqueous solution of water-soluble polymers such as carboxyvinyl polymer, hydroxyethylcellulose, or carboxymethylcellulose for gel thickening solution C.

Japan Kokai Patent No. 2-14735 discloses gelled emulsion grains obtained by adding an emulsion (such as a sodium alginate emulsion) to a gelled solution (such as calcium chloride) and holding for a set time, and describes that after washing with deionized water, these grains can be introduced into a carboxyvinyl polymer or acrylic polymer containing triethanolamine.

In a field other than cosmetics, regarding microcapsules that can be ingested for the purpose of food, Japan Koho Patent No. 62-50446 (Japan Kokai Patent No. 57-150613) discloses an encapsulating method by immersing liquid drops of an emulsion comprised of a continuous phase of an aqueous solution of an alkali metallic salt of alginic acid and a separated oil phase in an alcohol solution of polyvalent cations, and transferring said liquid drops to self-forming alginate beads. This also states that the preferred polyvalent cations are a 2.0 to 2.5 wt% concentration of calcium ions, but strontium or barium can also be used.

Likewise in a field other than cosmetics, regarding pelletizing such as powders, Japan Kokai Patent No. 1-207176 discloses a pelletizing method that uses a powder such as zeolite, active carbon, alumina, fiberglass, ceramics, glass, ferrite, or zirconia dispersed in a sol as the core solution, and forms grains by dropping this into a coagulating

solution containing polyvalent metallic ions. As the core solution here, a solution of a compound such as sodium alginate is used. As polyvalent metallic ions, ions such as calcium chloride, magnesium chloride, barium chloride, aluminum chloride, or iron chloride ions are used, but calcium chloride is mainly used in the working examples.

(Problems that the Invention is to Solve)

As described above, most capsules used as cosmetics are typically fabricated by contacting liquid drops of an aqueous solution of sodium alginate with an aqueous solution of a water-soluble calcium salt, whereby capsules are formed by the former liquid drops becoming non-water-soluble calcium alginate on at least the surface. In addition, the standard method for forming the capsules obtained into products is by packing into a container together with an outer liquid. An outer liquid is used out of considerations such as increasing product value because capsules look more beautiful when floating in an outer liquid, if there is no outer liquid, volatile components in the capsules evaporate and damage the spherical shape, and it is difficult to discharge capsules from the container without an outer liquid.

Calcium alginate-based capsules, however, are dependent on pH for stability. Although stable within a particular acidic region, capsules dissolve and rupture under nearly neutral acidic to alkaline conditions. As a result, this limits substances that can also be present and treatment conditions. For example, this leads to limitations such as capsules cannot be used in face-washing creams that have a high system pH, and capsules cannot be stored in outer liquids that show optimum viscosity behavior or spreading in the nearly neutral acidic to alkaline

region. Due to this pH dependency, optimum conditions cannot always be designed for such barium alginate-based capsule cosmetics, and either spreading when applied to skin must be slightly sacrificed (producing a minus in terms of touch or convenience), or the viscosity of the outer liquid in which capsules are dispersed must be somewhat outside the optimum range (which besides producing a minus in terms of product beauty, also makes it difficult to discharge a uniform amount of capsules and outer liquid when using the method of discharging from a container having a discharge mechanism).

Given this background, the purpose of this invention is to offer a cosmetic containing capsules, and its production, that because capsules are stable and do not rupture even in a wide pH range (for example, pH 4 to 11), offers wide selectivity of substances that can also be present and treatment conditions, and enables optimum conditions to be designed in terms of performance and convenience.

(Means of Solving the Problems)

The cosmetic containing capsules of this invention is a cosmetic in which barium alginate-based capsules (A) present in the form of a polyvalent metallic salt shaped into spheres by an alginic acid salt, wherein at least part of the alginic acid salt present on the surface or on the surface and inside these spheres has a barium salt as an essential component, are present within outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution.

Production of the cosmetic containing capsules of this invention is characterized by the fact that a carboxyvinyl polymer aqueous solution is blended simultaneously or in any desired order with barium alginate-

based capsules (A) of Claim 1 and a pH buffer, and barium alginate-based capsules (A) become present in outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution.

(Working Examples of the Invention)

This invention is explained in detail below.

The cosmetic containing capsules of this invention is comprised of barium alginate-based capsules (A) and outer liquid (B).

Barium alginate-based capsules (A) are present in the form of a polyvalent metallic salt shaped into spheres by an alginic acid salt, wherein at least part of the alginic acid salt present on the surface or on the surface and inside these spheres has a barium salt as an essential component.

This type of barium alginate-based capsule (A) can be produced by the two methods described below.

In the first method, liquid drops comprised of an aqueous solution of a water-soluble salt (sodium salt or potassium salt) of alginic acid are contacted with an aqueous solution of a water-soluble polyvalent metallic salt that is at least partially a water-soluble barium salt. In this method, first, a non-water-soluble coating is created from the surface of the liquid drops of an aqueous solution of a water-soluble salt of alginic acid. The thickness of the non-water-soluble coating can be adjusted according to conditions. Furthermore, liquid drops can also be made non-water-soluble inside.

In the second method, liquid drops of an aqueous solution of a water-soluble polyvalent metallic salt that is at least partially a water-soluble barium salt are contacted with an aqueous solution of a

water-soluble salt (sodium salt or potassium salt) of alginic acid. In this method, first, an alginic acid-based polymer coating is created from the surface of the liquid drops of an aqueous solution of a polyvalent metallic salt. The thickness of the coating can be increased according to conditions.

For the water-soluble polyvalent metallic salts in the first and second methods described above, a water-soluble barium salt such as barium chloride, barium acetate, barium lactate, or barium gluconate is used as an essential component. A water-soluble calcium salt such as calcium chloride, calcium lactate, or calcium acetate, or a water-soluble zinc salt such as zinc acetate or zinc lactate can be used together with this water-soluble barium salt, but because using a water-soluble calcium salt or a water-soluble zinc salt generally acts as a minus, preferably, the proportion of polyvalent metallic salts occupied by the water-soluble barium salt is on the high side; for example, 30 wt% or greater, normally 50 wt% or greater, and more preferably 60 wt% or greater, 70 wt% or greater, or 80 wt% or greater based on weight of metallic elements.

/4

Preferably, effective components are contained in the liquid drops comprised of an aqueous solution of a water-soluble salt of alginic acid in the first method or the liquid drops of an aqueous solution of a water-soluble polyvalent metallic salt in the second method. Moreover, effective components can also be contained in outer liquid (B) described below.

Various components can be cited as effective components, beginning with moisturizers, vitamins, hormones, sweeteners, antihistamines,

astringents, amino acids, enzyme agents, natural extracts from animals, oils, dirt absorbers, pigments, fragrances, proteins, carbohydrates, and fabrics. Effective components may be liquids or powders, and if liquids, may be W/O type or O/W type emulsions.

To prevent denaturation of effective components, these can include appropriate ultraviolet absorbers. Various additives can also be added as required, beginning with thickeners, fragrances, coloring agents, and fillers (such as titanium oxide, barium sulfate, or calcium carbonate).

After washing as required, barium alginate-based capsules (A) obtained by the first or second method are made present in outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution.

Carboxyvinyl polymers are viscous substances designed paying attention to the satisfactory touch characteristic of natural water-soluble polymers, and have properties such as uniform quality, little fluctuation in viscosity due to fluctuation in temperature, maintenance of superior thickening effect and fluidity, superior stability against microorganisms, satisfactory affinity with ethanol or glycerin, and stability in a wide pH range.

When barium alginate-based capsules (A) are made present in outer liquid (B), the carboxyvinyl polymer aqueous solution may be blended simultaneously or in any desired order with the above-mentioned barium alginate-based capsules (A) and a pH buffer. Moreover, this operation can be performed by a separate plant or user after transporting barium alginate-based capsules (A) to this separate destination. Because barium alginate-based capsules (A) are more stable and lower in volume and have lower moisture content when moistened than conventional calcium

alginate-based capsules, these capsules are useful in terms of transport and storage.

As the pH buffer when adjusting the pH of barium alginate-based capsules, potassium hydroxide is especially ideal, but other pH buffers can also be used, such as sodium hydroxide, sodium carbonate, sodium bicarbonate, triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, L-arginin, DL-alanine, sodium ascorbate, sodium hydrogenascorbate, sodium malate, sodium succinate, sodium malonate, sodium lactate, sodium oxalate, or sodium polyacrylate.

The appropriate pH of outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution is about 4 to 11. Moreover, the pH of the aqueous solution of carboxyvinyl polymer itself used as a base ingredient is normally about 3. When using a grade in which a pH buffer is reacted ahead of time with the carboxyvinyl polymer to raise its pH, a pH-controlled aqueous solution can be created simply by dissolving this already pH-controlled carboxyvinyl polymer in water without using a new pH buffer.

The concentration of carboxyvinyl polymer in outer liquid (B) is, for example, about 0.05 to 3 wt%, and about 0.1 to 2 wt% is especially appropriate. If this concentration is too low, the solution cannot adequately perform its role as an outer liquid, and if this concentration is too high, the solution becomes too viscous and cannot achieve its intended purpose.

By using an appropriately pH-controlled carboxyvinyl polymer, the viscosity of the solution is brought to the optimum range for gelling by the carboxyvinyl polymer, a balance is achieved by some of the barium

alginate forming barium alginate-based capsules (A) returning to a water-soluble salt of alginic acid, and water soaks into the capsules. As a result, barium alginate-based capsules (A) become soft capsules. In addition, when water is soaked into soft capsules by using this aqueous solution as outer liquid (B), soft capsules can be present stably and uniformly dispersed in outer liquid (B) without causing precipitation or floating.

When dispersing calcium alginate-based capsules by prior art in a carboxyvinyl polymer aqueous solution is attempted, the concentration of carboxyvinyl polymer aqueous solution must be reduced to prevent capsule breakdown (for example, to an upper limit of 0.1 wt% or 0.2 wt%) and the content of pH buffer must be minimized to avoid raising the pH above the permitted level. As a result, a low-viscosity carboxyvinyl polymer aqueous solution must be used before the stage when it cleanly becomes a gel, and this limits performance as a cosmetic.

The size of barium alginate-based capsules (A) at the production stage is preferably a grain size of about 0.1 to 20 mm (and especially about 0.1 to 10 mm). When these are made present in outer liquid (B), they increase to about 2 to 5 times (and especially about 2.5 to 4 times) their original diameter, and their weight increases about 8 to 50 times (and especially about 10 to 40 times). Moreover, when fabricating calcium alginate-based capsules by prior art so as to enable appropriate softness for cosmetics, because increasing grain size makes it difficult to keep their shape, their grain size at the production stage is limited to several mm. Barium alginate-based capsules (A), by contrast, can be

produced stably at a fairly large grain size.

/5

When a cosmetic containing capsules of this invention comprised of barium alginate-based capsules (A) and outer liquid (B) is stored in a container having an appropriate discharge mechanism, capsules (A) can be discharged from the container one drop at a time or several drops at a time together with the outer liquid. Capsules (A) can be pressurized at the discharge part when discharging from the container.

The cosmetic of this invention, in addition to general cosmetics, also includes cosmetics such as bath, health, or sports cosmetics.

(Working Examples)

Next, this invention will be explained further by citing working examples. Below, "parts" and "%" represent parts or percent by weight.

Working Example 1

0.1 part collagen (preservative), 0.01 part sodium hyaluronate (moisturizer), 0.1 part hydrolyzed elastin (moisturizer), and 3 parts porous silica (dirt absorber) were immersed in 20 parts 2% aqueous solution of sodium alginate, and water was added while agitating to bring to 100 parts.

This aqueous solution was discharged from a nozzle toward a large amount of receiving solution comprised of 1% aqueous solution of barium chloride. Because capsules were formed by agitating this, after lifting out these capsules onto a filter, these were thrown into water and washed. As a result, hard white barium alginate-based pearl capsules (A) were obtained with a grain size of 0.1 to 0.5 mm.

Moreover, when these hard capsules were rubbed around the eyes by finger with sufficiently light pressure that they did not rupture, a

desirable scrubbing effect was obtained. Because these ruptured when finally pressed with strong force, they were easy to wipe off.

Separately, a 1% aqueous solution of carboxyvinyl polymer (pH = 3) was prepared, then 2 parts of a 5% concentration of potassium hydroxide aqueous solution were added to 30 parts of this aqueous solution, and water was added while agitating to bring to 100 parts. As a result, a pH 6.0 softening and outer liquid (B) was obtained.

Five parts hard capsules obtained as described above were thrown into 80 parts of this outer liquid (B), and water was added to bring to 100 parts. Next, when this was slowly agitated, then left overnight, a cosmetic containing capsules was obtained in which softened barium alginate-based capsules (A) dispersed uniformly in gelled outer liquid (B). Therefore, this was packed into a transparent container fitted with a discharge mechanism. Capsules (A) remained uniformly dispersed in transparent outer liquid (B) for a long time, and the overall effect was extremely beautiful and had a high-quality feeling.

When this cosmetic was taken out of the container and pressed lightly onto the skin, the soft capsules broke down easily and spread smoothly onto the skin, and capsule coatings did not remain on the skin. Absolutely no skin irritation was felt.

Moreover, when barium alginate-based capsules (A) were lifted out from this cosmetic, lightly washed with water, then measured for grain size and weight, their grain size was 0.5 to 1.5 mm (about 3 to 5 times that of hard capsules), and their weight was approximately 20 times the weight of hard capsules.

### Comparative Example 1

Except for using 1% aqueous solution of calcium chloride instead of 1% aqueous solution of barium chloride as the receiving solution, Working Example 1 was repeated, and calcium alginate-based capsules were obtained.

Separately, a 1% aqueous solution of carboxyvinyl polymer (pH = 3) was prepared, then 2 parts of a 5% concentration of potassium hydroxide aqueous solution were added to 30 parts of this aqueous solution, and water was added while agitating to bring to 100 parts. As a result, a pH 6.0 softening and outer liquid (B) was obtained.

Five parts hard capsules obtained as described above were thrown into 80 parts of this outer liquid (B), and water was added to bring to 100 parts. Next, when this was slowly agitated, deformation and breakdown of capsules was found as the hard pearl capsules softened, and beautiful soft capsules were not obtained.

### Working Example 2

One part squalane, 1 part jojoba oil, and 1 part liquid paraffin were blended into 20 parts 2% aqueous solution of sodium alginate, and water was added while agitating to bring to 100 parts (no emulsifier was used). This aqueous solution was discharged from a nozzle toward a large amount of receiving solution comprised of 1% aqueous solution of barium chloride. Because capsules were formed by agitating this, after lifting out these capsules onto a filter, these were thrown into water and washed. As a result, hard white barium alginate-based pearl capsules (A) were obtained with a grain size of 0.1 to 0.5 mm.

This aqueous solution was discharged from a nozzle toward a large

amount of receiving solution comprised of 1% aqueous solution of barium chloride. Because capsules were formed by agitating this, after lifting out these capsules onto a filter, these were thrown into water and washed. As a result, hard white barium alginate-based pearl capsules (A) were obtained with a grain size of 0.3 to 1.5 mm.

Separately, a 1% aqueous solution of carboxyvinyl polymer (pH = 3) was prepared, then potassium hydroxide aqueous solution was added to 30 parts of this aqueous solution to buffer the pH. As a result, a pH 6.5 softening and outer liquid (B) was obtained.

Five parts hard capsules obtained as described above were thrown into 80 parts of this outer liquid (B), and water was added to bring to 100 parts. Next, when this was slowly agitated, then left overnight, a cosmetic containing capsules was obtained in which softened barium alginate-based capsules (A) dispersed uniformly in gelled outer liquid (B). Therefore, this was packed into a transparent container fitted with a discharge mechanism. Capsules (A) remained uniformly dispersed in transparent outer liquid (B) for a long time, and the overall effect was extremely beautiful and had a high-quality feeling. /6

#### (Effects of the Invention)

Because barium alginate-based capsules (A) are used in the cosmetic containing capsules of this invention, these are much more stable than conventional capsules such as calcium alginate, and capsules (A) are stable and do not rupture even in a wide pH range (for example, pH 4 to 11). As a result, selectivity of substances that can also be present and treatment conditions can be widened, and optimum conditions can be designed in terms of performance and convenience.

In addition, the water-soluble barium salt used in capsules is safe, has extremely low skin irritation, and is extremely satisfactory for molding capsules.

When these barium alginate-based capsules (A) are made present in outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution, barium alginate-based capsules (A) are easily softened, but even after softening at this time, capsules are stable.

That is, softened barium alginate-based capsules (A) are present hung up, as it were, in the three-dimensional lattice of carboxyvinyl polymer in the above-mentioned outer liquid (B). As a result, said capsules (A) can be present stably and uniformly dispersed in outer liquid (B) for a long time without causing precipitation or floating. Besides being desirable in terms of appearance, this means that capsules (A) and outer liquid (B) can be always discharged at a uniform ratio when used by discharging from a container having a discharge mechanism.

In addition, despite being stable, when applied to skin, softened barium alginate-based capsules (A) can spread smoothly onto skin without leaving coatings on the skin, and outer liquid (B) produces a desirable touch. Therefore, maximum advantage can be taken of the favorable properties of soft capsules. As a result, moisture can be imparted to skin, and the effective components can achieve their effects.

Active effects such as these are based on the synergistic action or cooperative action of barium alginate-based capsules (A) and outer liquid (B) comprised of a pH-controlled carboxyvinyl polymer aqueous solution. Cosmetics are extremely functional products in which a full range of properties, such as performance, image, touch, and convenience,

is demanded. The cosmetic containing capsules of this invention, however, can respond completely to such demands.